

УДК 621. 314.1

## ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, СФОРМОВАНИХ В ОБЕРТОВОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ

**Г.В. Кирик, здобувач; О.Д. Стадник, доц.**

*Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка*

Розвиток спеціальних галузей машинобудування, радіоелектроніки передбачає використання нових матеріалів, які поєднують в собі переваги полімерів з властивостями металів. За оцінками фахівців, частка полімерних матеріалів у світовій структурі використання конструкційних матеріалів в 2020 році складатиме 32%, а металічних – 25%. Традиційний шлях регулювання електропровідності полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) пов'язаний із введенням в полімерну матрицю електропровідних наповнювачів. Результуюче значення електропровідності ПКМ залежить від ряду факторів.

Новим напрямом одержання електропровідних ПКМ є дія на них магнітних полів в процесі кристалізації полімерної матриці [4-7]. Мало дослідженими є ПКМ, сформовані в обертовому магнітному полі. У зв'язку із цим задачами дослідження було вивчення таких модельних ПКМ з сильномагнітними та комбінованими наповнювачами.

За відсутності дії зовнішнього магнітного поля розподіл електропровідного наповнювача має ізотропний характер (рис. 1а). Для концентрацій наповнювача нижче порогу перколяції величина електроопору може бути обчислена за відомими формулами узагальненої провідності, наприклад, Максвелла:

$$\rho = \rho_0 \left[ \frac{2\rho_1 + \rho_0 + c_1(\rho_1 - \rho_0)}{2\rho_1 + \rho_0 + 2c_1(\rho_1 - \rho_0)} \right],$$

де  $\rho$  – питомий опір ПКМ;  $c_1$ ,  $\rho_1$  – об'ємний вміст і питомий опір електропровідного наповнювача;  $\rho_0$  – питомий опір полімерної матриці.

Зазначимо, що полімерна матриця та наповнювач можуть активно взаємодіяти, причому ступінь взаємодії залежить від концентрації ведучої фази типу полімера і наповнювача, умов формування ПКМ. На межі фаз утворюється міжфазовий шар (МФШ), властивості якого відрізняються від властивостей полімерної матриці та наповнювача [4]. У зв'язку з цим у відомих формулах узагальненої провідності необхідно враховувати його вклад, тобто

$$\rho_{ПКМ} = \rho \pm \Delta\rho,$$

де  $\rho$  – розрахункове значення питомого опору суміші невзаємодіючих фаз;  $\Delta\rho$  – додатковий питомий опір МФШ.

Знаючи товщину МФШ із експериментальних даних можна розрахувати величину  $\Delta\rho$ , а також  $\rho_{ПКМ}$  як трифазової системи. Це зручно зробити із використанням відомої формули Ліхтенеккера та враховуючи питомий опір  $\rho_2$  МФШ:

$$k \ln \rho = k_0 \ln \rho_0 + k_1 \ln \rho_1 + k_2 \ln \rho_2,$$

де  $k = k_0 + k_1 + k_2 \equiv 1$ , а величина  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  – об'ємні долі полімерної матриці, наповнювача, міжфазового шару відповідно. Для дрібнодисперсних наповнювачів, а особливо для нанорозмірних частинок в полімерній матриці частка МФШ стає настільки суттєвою, що неврахування його вкладу призведе до значних відхилень експериментальних результатів від розрахункових. Зауважимо, що за нашими попередніми оцінками в системі епоксидна смола – дрібнодисперсний феромагнітний наповнювач МФШ має протяжність близько 50  $\mu\text{м}$ . Можна зробити припущення про можливість зміни розмірів МФШ не лише за рахунок поверхневої взаємодії фаз, а і за рахунок дії градієнтних магнітних полів, які

утворюються сильномагнітним наповнювачем в зовнішньому магнітному полі. Якщо матриця має низьку в'язкість, то ПКМ сформується з ланцюговою або шаруватою структурою (рис. 1 б) під дією однорідного або обертового магнітного поля.

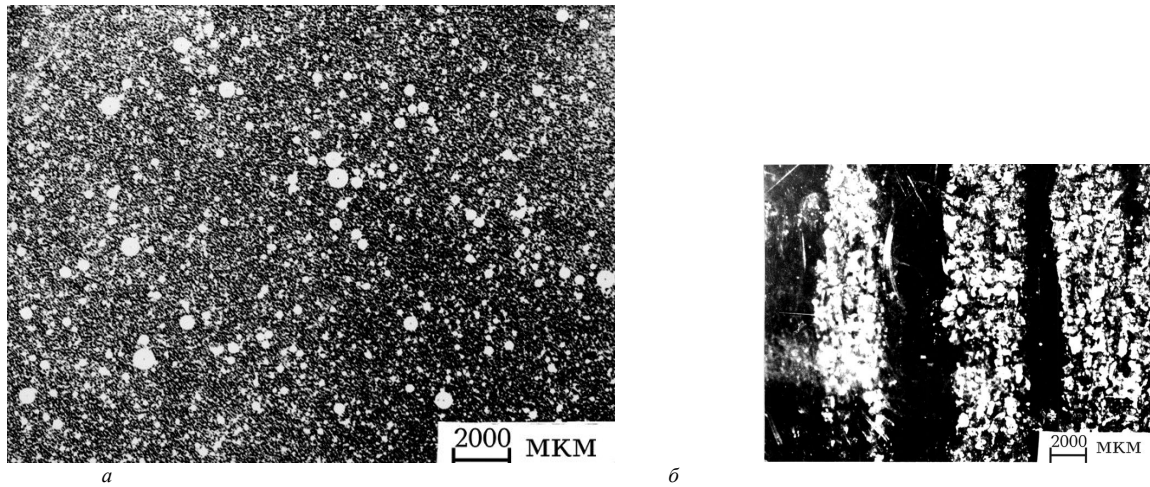


Рисунок 1 - Структура ПКМ: а) матрична; в) шарувата

Очевидно, використання відомих формул узагальненої провідності для розрахунку  $\rho_{ПКМ}$  при переході його структури від матричної до шаруватої вимагає відповідних перетворень в них. Характерним є те, що, починаючи з мінімальних концентрацій ведучої фази, остання дає вклад в омичну провідність за рахунок утворення ланцюгової чи шаруватої структури. Легко побачити, що один ведучий ланцюг утвориться при кількості ведучих частинок  $n$  за умови

$$l = nd,$$

де  $d$  – діаметр ведучої частини;  $n$  – кількість частинок в одному ланцюгу;  $l$  – розміри зразка в напрямку дії магнітним полем.

Утворення  $i$ -го ланцюга буде стрибкоподібно підвищувати провідність на величину провідності одного ланцюга. Провідність ланцюга, який модельно можна розглядати як лінійну систему контактуючих сфер, залежить від їх радіуса, віддалі між ними, а при контактуванні – від площі контакту, яка залежить від пружних властивостей матеріалу наповнювача. За даними [2], для більшості матеріалів радіус контакту сфер

$$r_k = 0,6\rho \left( \frac{E}{PR} \right)^{\frac{1}{3}},$$

де  $P$  – контактне зусилля;  $E$  – модуль пружності;  $\rho$  – питомий опір,  $R$  – радіус контакту.

Зауважимо, що фактичний радіус контакту несферичних наповнювачів буде іншим. Крім того, між сферичними контактами існують окисні та полімерні прошарки, які впливають на величину провідності.

При відносно малих напруженостях електричного поля вираз для тунельно-електричного опору можна записати приблизно так [3]:

$$R_{\Pi} \approx \exp \left[ -\frac{2d}{\hbar} (\varphi_m)^{\frac{1}{2}} \right],$$

де  $\hbar$  – постійна Планка;  $d$  – віддаль між ведучими частинками;  $\varphi$  – робота виходу.

Слід зазначити, що віддаль між частинками повинна бути порядку 10 міжатомних віддалей. По-друге, для великих напруженостей електричного поля буде змінюватися форма потенціального бар'єра.

В області великих значень напруженості електричного поля може спостерігатися відхилення від закону Ома, величина якого суттєво залежить від температури і пропорційна  $\exp \sqrt{E}$ . Зауважимо також, що квадратична залежність електроопору від

напруженості характерна для струмів, обмежених просторовим зарядом [1].

У більшості ПКМ можуть спостерігатися різні залежності струму від напруги (рис. 2), що зумовлено характером розподілу контактуючих провідних фаз, наявністю між ними непровідних прошарків.

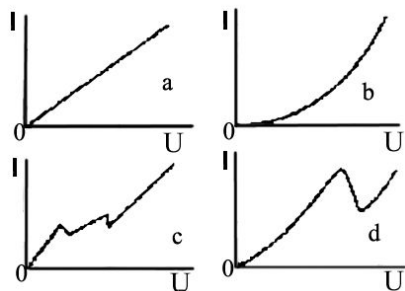


Рисунок 2 - Вольт-амперні характеристики ПКМ: а) лінійні; б), с), d) нелінійні

Для ПКМ, які при невеликих напруженостях поля проявляють лінійні залежності струму від напруги, відхилення від лінійності обов'язково настане при достатньо великих значеннях напруженості електричного поля. Причинами для цього є ряд факторів: розігрів контактних п'ятен на поверхні наповнювача і зростання струму термоелектронної емісії, зміна форми потенціального бар'єра, інжекції носіїв з контактів, збільшення площі фактичного контактування частинок ведучого наповнювача за рахунок зменшення модуля пружності при нагріванні, часткового пробоя діелектричних прошарків між частинками, вкладу іонної провідності матриці, різниці в коефіцієнтах лінійного термічного розширення матриці та наповнювача.

Контактування частинок ведучої феромагнітної фази супроводжується зменшенням електроопору, величина якого залежить від напруженості магнітного поля, типу і концентрації наповнювача (табл. 1). Вибрані за матрицю полімери - фторопласт-2М (Ф-2М), полі-4-метилпентен-1 (П4МП-1), пентапласт (ПТП) наповнені частинками заліза (Fe), відрізняються величиною опору, густини, ступенем кристалічності.

Таблиця 1 - Питомий електроопір композитів після обробки обертовим магнітним полем

Композит	Питомий електроопір (Ом*м) при різних значеннях напруженості магнітного поля обробки, А/м							
	0	8000 А/м	16000 А/м	24000 А/м	32000 А/м	40000 А/м	48000 А/м	56000 А/м
Ф-2М + 50 мас.% Fe	$10^{14}$	$10^{10}$	$10^4$	$10^3$	500	200	105	48
П4МП1 + 50мас.% Fe	$10^{16}$	$10^{12}$	$10^6$	$10^4$	$10^3$	650	310	159
ПТП + 50 мас.% Fe	$10^{16}$	$10^{11}$	$10^5$	$10^3$	680	350	170	87

При формуванні ПКМ під дією магнітного поля одержуються зразки із вираженою анізотропією електропровідності. У випадку відносно малих концепцій сильномагнітного ведучого наповнювача різниця величин електропровідності складає понад 10 порядків. В області концентрацій наповнювача понад 50 масових відсотків відношення цих величин, як правило, перебуває в межах 1,5-3. Це зумовлено утворенням ведучих містків між окремими шарами за рахунок прояву дії внутрішніх градієнтів магнітного поля, а також зменшення відстані між шарами.

Крім того, на величину провідності композита впливає полімерна матриця переважно за рахунок різної величини стискаючих напруг, які виникають при кристалізації. При дуже малих концентраціях, недостатніх для утворення хоча б одного ведучого ланцюга, провідність практично не змінюється і визначається вкладом провідності полімерної матриці. На відміну від композитів, оброблених в однорідному магнітному полі, обробка в обертовому магнітному полі приводить до появи омичної провідності при більш високих

концентраціях провідної фази. Це пояснюється різною кількістю частинок, необхідних для утворення неперервної ведучої фази. Проте при відносно високих концентраціях наповнювача провідність після обробки в обертовому магнітному полі зростає швидше, ніж після дії однорідним полем, що зумовлено збільшенням числа контактів у кожній з провідних частинок наповнювача. Встановлено емпіричну залежність електроопору ( $R$ ) від лінійного термічного розширення композиту ( $\Delta L/L$ ):

$$\ln R = k \Delta L / L,$$

де  $k$  – деяка постійна величина для даного складу ПКМ.

Дія електроімпульсної обробки на ПКМ супроводжується зменшенням електроопору (рис.3) та його залежності від видовження зразка при нагріванні.

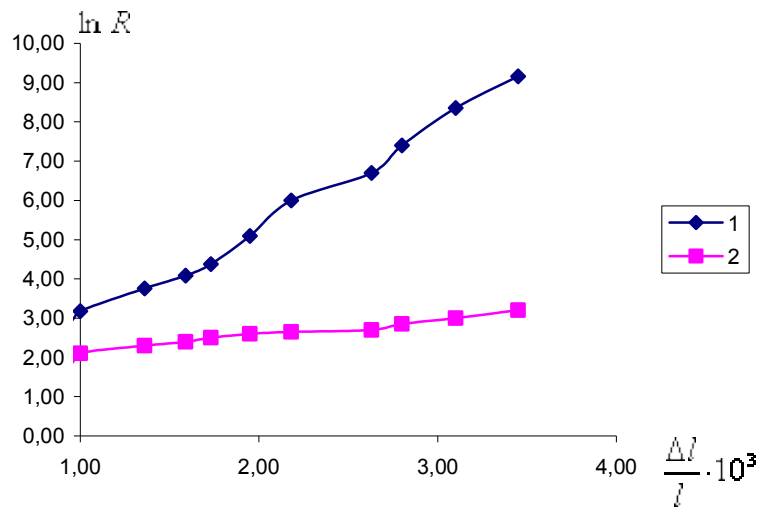


Рисунок 3 - Залежність логарифма електроопору ПКМ на основі ПТП+100 мас.% Fe, сформованого в обертовому магнітному полі, від відносного видовження при нагріванні:

- 1 – без електроімпульсної обробки;  
2 – після електроімпульсної обробки

Температурні залежності коефіцієнта провідності суттєво відрізняються для композитів із різною полімерною матрицею. Крім того, спостерігається аномально великий температурний коефіцієнт електроопору металевих покриттів на полімерних композитах. Це пояснюється відмінністю у величинах коефіцієнтів лінійного термічного розширення матриць, більшою їх величиною порівняно з наповнювачем, наявністю адгезійного зв'язку, а також різними температурними інтервалами прояву молекулярної рухливості. В технологічному аспекті підвищення провідності композиту додатково запропоновано здійснювати такою їх обробкою в електричних полях напруженості порядку  $10^8$  В/м. Це супроводжується електричним пробоем діелектричної фази між частинками наповнювача і частковим електрозварюванням контактуючих частинок (рис.4).



Рисунок 4 - Моделі контактування наповнювача

Лінійні залежності струму від напруги спостерігаються у ПКМ з металічним наповнювачем після магнітної та електроімпульсної обробки, дія якої призводить до руйнування окисних та полімерних прошарків. Своєрідні пилкоподібні виступи на вольтамперних характеристиках зумовлені мікропробоем плівок між частинками наповнювача. Наявність ділянок спаду струму зумовлена локальним розігрівом контактуючих частинок ведучої фази та розширенням полімерної матриці, що супроводжується зменшенням площі контактування.

Зауважимо, що при товщині ізолюючих прошарків між частинками наповнювача порядку 1 мкм і прикладенні до зразка напруги 10-100 В напруженість електричного поля в прошарках може досягати  $10^7$ - $10^8$  В/м. При таких значеннях напруженості можлива емісія електронів з металічних частинок наповнювача. Крім того, при напруженостях понад  $10^8$  В/м проявляється тунельна провідність, стає можливим пробій ізолюючих прошарків.

Після електроімпульсної обробки провідність композитів, що містили 50 масових відсотків Fe, зросла і для композитів на основі П4МП-1 мала величину  $0,01 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , для ПТП –  $0,05 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , для Ф-2М –  $0,016 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Охолодження ПКМ до температури рідкого азоту приводить до зростання провідності внаслідок стискаючих напруг, які діють на частинки наповнювача.

На відміну від дії однорідним магнітним полем, обробка ПКМ, в обертовому магнітному полі супроводжується зростанням числа точок контакту у кожній ведучої феромагнітної частинки. Це, а також структурні зміни приводять до зростання електропровідності, змін в температурних залежностях провідності. Особливо це помітно при відносно невеликих концентраціях наповнювача. Утворення шаруватої структури дозволяє більш ефективно використовувати комбіновані (сильно- та слабомагнітні) наповнювачі.

Магнітне насичення сильномагнітного наповнювача досягається в полях, дещо вищих, ніж для суцільного магнетика. Це зумовлено проявом дії зовнішнього і внутрішнього розмагнічувального фактора.

Подальший розвиток даних дослідження може бути пов'язаний із вивченням електропровідності композиційних матеріалів з нанодисперсним наповнювачем.

#### ВИСНОВКИ

1 Обробка ПКМ з сильномагнітним наповнювачем обертовим магнітним полем приводить до утворення шаруватої структури та зростання електропровідності, що зумовлено контактуванням ведучих частинок наповнювача.

2 Провідність ПКМ може мати омічний або тунельний характер в залежності від віддалі між частинками ведучої фази.

3 Електроімпульсна обробка ПКМ, сформованих в обертовому магнітному полі, супроводжується додатковим зростанням провідності, яке пов'язане з руйнуванням окисних та полімерних прошарків між частинками наповнювача.

#### SUMMARY

*Mechanisms electro conductivity polymeric composite materials generated in a rotating magnetic field are considered. Composite materials received by crystallization of a polymeric matrix from melt at the presence of a magnetic field.*

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Чопра К.Л. Электрические явления в тонких пленках. - М.: Мир, 1972. – 435 с.
2. Гальперин Б.С. Непроволочные резисторы. - Л.: Энергия, 1968. – 450 с.
3. Живер И. Туннельный переход в системе изолятор-металл //Туннельные явления в твердых телах - М.: Мир, 1973. – С. 25.
4. Кирик Г.В., Стадник О.Д. і ін. Дослідження впливу силових полів на теплофізичні та механічні характеристики полімерних композиційних матеріалів //Вісник Сумського державного університету. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2002. – №13(46). - С. 159-167.
5. Зеленец Ю.В., Стадник А.Д., Кирик Г.В.Влияние термомагнитной обработки на теплофизические и механические свойства полимеров //Пластические массы. – 2003. – №3. - С. 17-19 .
6. Кирик Г.В., Стадник О.Д. Спосіб одержання електромагнітних екранів: Патент України 61216А. Опубліковано – Бюлетень №11, 2003. – 3 с.
7. Stadnik A.D., Kirik G.V. at all. Research of transformation in polymers //Spectroscopy of molecules and crystals. - K., 2001. – P.208.
8. Stadnik A.D., Kirik G.V., Kovalenko S.N. Reception and properties of metal coverings on polymeric composite materials //IV International Conference on Modification of Properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beams. - Feodosiya. - P.91.